

10-  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-208260

(43)Date of publication of application : 11.09.1991

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 02-001064

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

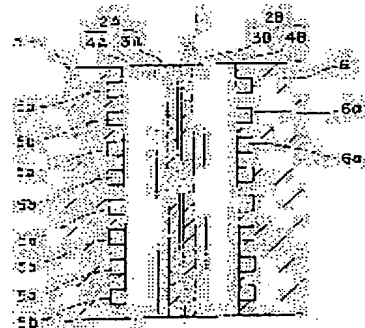
(22)Date of filing : 09.01.1990

(72)Inventor : FURUYA CHOICHI  
ICHIKAWA KUNINOBU  
WADA KO  
HIRATA ISAO  
NAKAJIMA HIROSHI  
TAKEUCHI YOSHIYUKI**(54) MANUFACTURE OF CONNECTING BODY BETWEEN SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND ELECTRODE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase the reaction efficiency and to realize a high output by connecting a solid high polymer electrolyte membrane and a gas diffusion electrode in the condition to permeate in the reaction membrane of the gas diffusion electrode.

**CONSTITUTION:** Hydrophile reaction membranes 3A and 3B are formed at the ratio 0.7:7:3 of platinum of the mean particle diameter 50 $\mu$ m, a hydrophile carbon black of the mean particle diameter 450 $\mu$ m, and polytetrafluoroethylene of the mean particle diameter 0.3  $\mu$ m, and hydrophobic gas diffusion membranes 4A and 4B are formed at the ratio 7:3 of a hydrophobic carbon black of the mean particle diameter 420 $\mu$ m, and polytetrafluoroethylene of the mean particle diameter 0.3  $\mu$ m. The reaction membranes 3 and the diffusion membranes 4 are superposed and rolled, and Pt 0.56mg/cm<sup>2</sup> is held to the reaction membrane 3 side in the hydrogen chloroplatinate oxidization and reduction method to make into gas diffusion electrodes 2A and 2B.

To the reaction membrane side of the electrodes 2, an alcohol solution of perfluorosulfuric acid polymer is spread. Two sheets of such gas diffusion electrodes 2 are connected at the reaction membrane sides, and a hot press is applied in the condition at 120 to 130° C and 60kg/cm<sup>2</sup> to make a connecting body. In such a way, the area the catalyst reaction is generated is increased, the adhesive strength is increased, and the moving resistance of H<sup>+</sup> can be reduced.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-208260

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 8/02  
8/10

識別記号

E

庁内整理番号

9062-5H  
9062-5H

④ 公開 平成3年(1991)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

④ 発明の名称 固体高分子電解質膜と電極との接合体の製造方法

② 特 願 平2-1064

② 出 願 平2(1990)1月9日

⑦ 発 明 者 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番3-31号  
⑦ 発 明 者 市 川 国 延 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模  
原製作所内  
⑦ 発 明 者 和 田 香 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模  
原製作所内  
⑦ 発 明 者 平 田 勇 夫 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株  
式会社広島研究所内  
⑦ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号  
⑦ 代 理 人 弁理士 光石 英俊 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

固体高分子電解質膜と電極との接合体の製造  
方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 固体高分子電解質膜の両側に、反応膜とガ  
ス拡散膜とからなる2枚のガス拡散電極の反  
応膜側を接合してなる接合体を製造するに際  
し、上記ガス拡散電極の少なくとも一方に上  
記固体高分子電解質の溶液を塗布した後ホット  
プレスすることを特徴とする固体高分子電  
解質膜と電極との接合体の製造方法。

(2) 固体高分子電解質がパーフルオロスルフォ  
ン酸ポリマーであり、そのアルコール溶液を  
用いる請求項1記載の固体高分子電解質膜と  
電極との接合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、固体高分子電解質膜と電極との

接合体を製造する方法に関し、その接合体を  
燃料電池や水電解等に用いた場合に電池反応  
の効率が向上するように工夫したものである。

## &lt;従来の技術&gt;

燃料電池は、資源の枯渇問題を有する石化  
燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発  
生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギ  
機関と較べて非常に高くできる等の優れた特  
徴を持っているため、例えばビルディング単  
位や工場単位の比較的小型の発電プラントと  
して利用されている。

近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に  
代えて作動するモータの電源として利用し、  
このモータにより車両等を駆動することが考  
えられている。この場合に重要なことは、反  
応によって生成する物質をできるだけ再利用  
することは当然のこととして、車載用である  
ことから明らかなように、余り大きな出力  
は必要でないものの、全ての付帯設備と共に  
可能な限り小型であることが望ましく、この

ような点から固体高分子電解質型燃料電池が注目されている。

ここで、一例として固体高分子電解質燃料電池本体の基本 造を第3図を参照しながら説明する。同図に示すように、電池本体01は固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bが接合されることにより構成されている。そしてこの接合体は、固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bを合せた後、ホットプレス等することにより製造される。また、ガス拡散電極03A、03Bはそれぞれ反応膜04A、04B及びガス拡散膜05A、05Bが接合されたものであり、電解質膜02とは反応膜04A、04Bの表面が接触している。したがって、電池反応は主に電解質膜02と反応膜04A、04Bとの間の接触面で起こる。

例えばガス拡散電極03Aを酸素極、ガス拡散電極03Bを水素極とし、各々のガス拡散膜05A、05Bを介して酸素、水素を反

れは、水電解等を行う場合にも同様である。

本発明はこのような事情に鑑み、燃料電池や水電解等に用いた場合に電池反応効率が大幅に向上する、固体高分子電解質膜と電極との接合体の製造方法を提供することを目的とする。

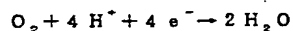
#### <課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明に係る固体高分子電解質膜と電極との接合体の製造方法は、固体高分子電解質膜の両側に、反応膜とガス拡散膜とからなる2枚のガス拡散電極の反応膜側を接合してなる接合体を製造するに際し、上記ガス拡散電極の少なくとも一方に上記固体高分子電解質の溶液を塗布した後ホットプレスすることを特徴とする。

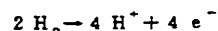
本発明で固体高分子電解質とは水が共存しても液体にならない電解質をいい、例えばパーフルオロスルホン酸ポリマー（ナフィオン：商品名）を挙げることができる。また、固体高分子電解質を溶液とするには、固体高

分子電解質を溶解すると共に、後のホットプレスの際に蒸発除去しうる溶媒を用いる必要があり、かかる溶媒としては例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールを挙げることができる。

反応膜04Aの界面：



反応膜04Bの界面：



ここで、 $4\text{H}^+$ は電解質膜02を通過して水素極から酸素極へ流れるが、 $4\text{e}^-$ は負荷06を通過して水素極から酸素極へ流れることになり、電気エネルギーが得られる。

#### <発明が解決しようとする課題>

上述した構成の燃料電池本体01では、電池反応は主に、電解質膜02と各反応膜04A、04Bとの接触面で起こるので、電池性能を向上させるには電極自体を大きくしなければならないという問題がある。

すなわち、例えば燃料電池の小型化を追求するためには、上述した電池本体01の単位体積当りの電池反応の向上が必須となる。こ

分子電解質を溶解すると共に、後のホットプレスの際に蒸発除去しうる溶媒を用いる必要があり、かかる溶媒としては例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールを挙げることができる。

ここで、溶液の濃度は、塗布の作業性に問題がなく、ホットプレス後に全体に亘って固体高分子電解質膜が形成されるような範囲であれば特に限定されない。なお、反応効率の向上の点からすると、後述するように固体高分子電解質膜は薄い方が望ましいので、溶液の濃度はできるだけ薄くするのがよい。勿論、本来の機能、すなわちガスバリア性等を有していることが前提となる。

本発明では、ガス拡散電極に固体高分子電解質の溶液を塗布するが、この塗布方法は特に限定されず、要は、ガス拡散電極の表面全体に亘ってほぼ均一に塗布できる方法であればよい。なお、後述するように、溶液をガス拡散電極の反応膜内に浸透させて反応効率を

上昇させる点を考慮すると、ガス拡散電極の反対側から吸引しつつ塗布するのが望ましく、また、塗布は2枚のガス拡散電極にするのが好ましい。

また、塗布した後のホットプレスは、固体高分子電解質溶液の溶媒が蒸発除去されて、固体高分子電解質膜を介して2枚のガス拡散電極が接合される条件であれば特に限定されない。

なお、ガス拡散電極は反応膜とガス拡散膜とを接合してなるものなど、従来から知られている（例えば、特開昭62-154571号公報参照）ものでよい。ここで、反応膜は一般に、例えば白金金属及び／又はその酸化物の他、Pt, Pd及び／又はIr等にRu, Sn等を合金化したもの等からなる触媒若しくは触媒を担持させた親水性カーボン微粒子をフッ素樹脂等に分散させたものである。

本発明方法によると、ガス拡散電極の反応膜に、固体高分子電解質溶液が浸透した状態

で、白金以外の各原料粉末に溶剤ナフサ、アルコール、水、炭化水素などの溶接を混合した後、圧縮成形することにより得ることができる。そして、これらを重ねて圧延し、親水性反応膜側に、塩化白金酸還元法によりPt 0.56 mg/cm<sup>2</sup>を担持させることによりガス拡散電極とした。

かかるガス拡散電極の反応膜側に、パーフルオロスルホン酸ポリマー（ナフィオン117：デュポン社製）のアルコール溶液を塗布した。この塗布は、ガス拡散層を真空引きプレート上に載置し、70℃の温度下で裏側から吸引しながら行い、0.6 mg/cm<sup>2</sup>の塗布量（含浸深さは40～50 μm）とした。

このような塗布を行ったガス拡散電極を2枚用意し、反応膜側を合せて、120～130℃で60秒間、60 kg/cm<sup>2</sup>の条件でホットプレスし、接合体とした。

このようにして製造した接合体を2枚のガスセパレータで挟持し、発電試験を行った。

でホットプレスされるので、反応膜に分散された触媒と固体高分子電解質膜との接触面積が大きくなる。また、溶液を塗布した後ホットプレスにより固体高分子電解質膜とするので、極めて薄い膜を介して強固に接合することができ、これによりH<sup>+</sup>の移動抵抗が低下する。このような理由により、本発明方法による接合体を燃料電池や水電解等に使用すると、電池反応の効率が著しく向上する。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

平均粒径50 Åの白金と平均粒径450 Åの親水性カーボンブラックと平均粒径0.3 μmのポリテトラフルオロエチレンとが0.7:7:3の割合で成る親水性反応膜と、平均粒径420 Åの疎水性カーボンブラックと平均粒径0.3 μmのポリテトラフルオロエチレンとが7:3の割合から成る疎水性ガス拡散膜とからなるガス拡散電極（厚さ0.6 mm）を製造した。ここで、親水性反応膜及び疎水性ガス拡

第1図はその状態を概念的に示したものである。

第1図中、1は固体高分子電解質膜、2A, 2Bはガス拡散電極であり、ガス拡散電極2A, 2Bはそれぞれ反応膜3A, 3B及びガス拡散膜4A, 4Bからなる。なお、固体高分子電解質溶液が反応膜3A, 3B中に浸透し、固体高分子電解質膜1となった領域を斜線で示してある。また、5, 6はガスセパレータである。ガスセパレータ5は水素極となるガス拡散電極2Aに水素を供給するための水素供給溝5aとガス拡散電極2Aを冷却する冷却水を流すための冷却水供給溝5bとを交互に有しており、ガスセパレータ6は酸素極となるガス拡散電極2Bに酸素を供給するための酸素供給溝6aを有している。

このような構成において、ガスセパレータ5へ水素及び冷却水を供給すると共にガスセパレータ6へ酸素を供給し、発電テストを行った。なお、酸素はガス圧1 kg/cm<sup>2</sup> G, 流量

2.6 l/min, 水素はガス圧 0.4 kg/cm<sup>2</sup> G, 流量 2.0 l/minとし、冷却水温度は 70℃とした。また、ガス拡散電極 2A, 2Bの有効面積は 12 × 12 cmであった。

比較のため、厚さ 0.17 mm のナフィオン 117 (デュポン社製) からなる固体高分子電解質膜の両側に、上述したものと同様のガス拡散電極をホットプレスで接合した接合体を用いる以外は上記実施例と同様にして発電テストを行った。

これらの結果を第 2 図に示す。この結果からも明らかなように、本発明方法による接合体を用いた場合には、電池反応の効率が向上し、出力が上昇するという効果を奏した。

#### ＜発明の効果＞

以上説明したように、本発明方法によると、ガス拡散電極の反応膜に浸透した状態で固体高分子電解質膜とガス拡散電極が接合されるので、触媒反応が生じる面積が増大すると共に接着力が増大し、また、固体高分子電解質

膜の薄膜化により、H<sup>+</sup>の移動抵抗を低減することができる。したがって本発明方法による接合体を燃料電池や水電解等に用いると反応効率が增大し、高出力化するという効果を奏する。

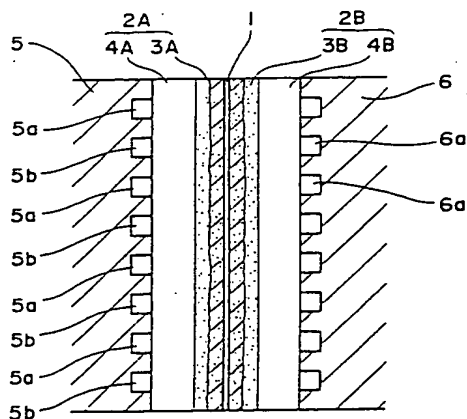
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例を示す概念図、第 2 図は発電テストの結果を示すグラフ、第 3 図は従来技術に係る固体高分子電解質膜燃料電池を示す概念図である。

図 面 中、

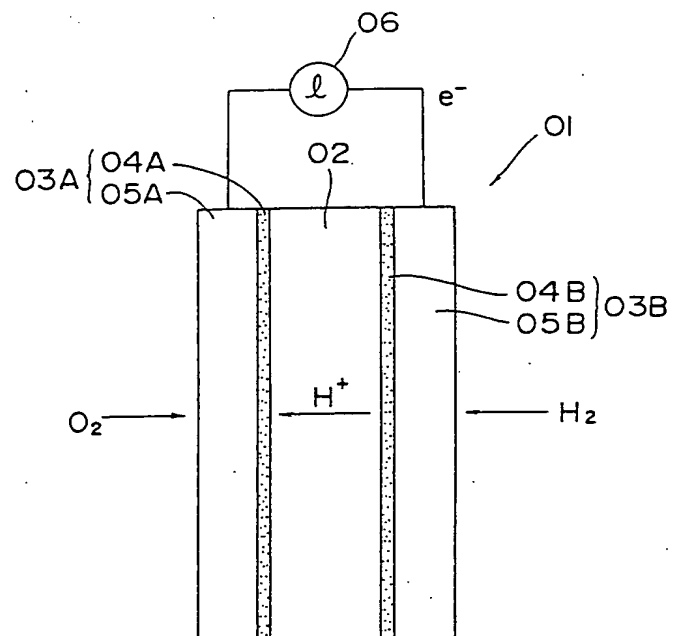
- 1 は固体高分子電解質膜、
- 2A, 2B はガス拡散電極、
- 3A, 3B は反応膜、
- 4A, 4B はガス拡散膜、
- 5, 6 はガスセパレータ、
- 5a は水素供給溝、
- 5b は冷却水供給溝、
- 6a は酸素供給溝である。

第 1 図

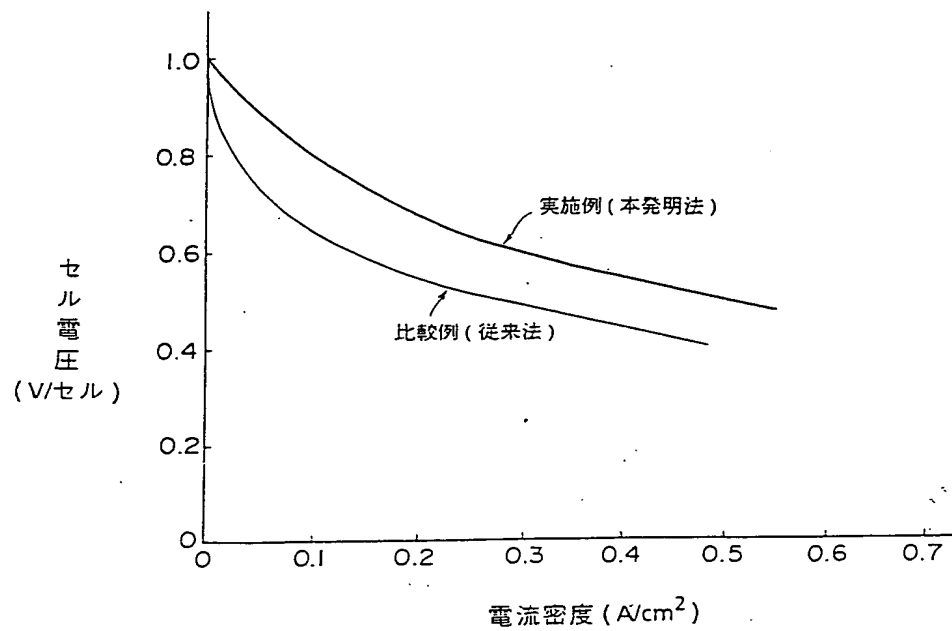


- 1 : 固体高分子電解質膜
- 2A, 2B : ガス拡散電極
- 3A, 3B : 反応膜
- 4A, 4B : ガス拡散膜
- 5, 6 : ガスセパレータ
- 5a : 水素供給溝
- 5b : 冷却水供給溝
- 6a : 酸素供給溝

第 3 図



第 2 図



第1頁の続き

⑦発明者 中 嶋

宏

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑦発明者 竹 内

善 幸

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内